

УДК 548.736.3

**СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ  
МЕТОДОМ РАДИАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ  
НА СИНХРОТРОННОМ ИЗЛУЧЕНИИ****У.В. Анчарова<sup>1</sup>, В.П. Пахарукова<sup>2,3</sup>, А.А. Матвиенко<sup>1,3</sup>, С.В. Цыбуля<sup>2,3</sup>**<sup>1</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия*  
E-mail: ancharova@gmail.com<sup>2</sup>*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*<sup>3</sup>*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия**Статья поступила 20 октября 2014 г.*

Показана эффективность применения методики просвечивающей дифрактометрии, реализуемой с использованием синхротронного излучения накопителя ВЭПП-3, для получения функций радиального распределения электронной плотности (РРЭП). На примере плохо окристаллизованного образца оксалата церия показаны возможности получаемых функций РРЭП в структурной диагностике рентгеноаморфных материалов: зафиксирована фаза оксалата, выявлены особенности локальной структуры и определен размер области атомарного упорядочения.

DOI: 10.15372/JSC20150608

**Ключевые слова:** синхротронное излучение, рентгеновская дифракция, радиальное распределение электронной плотности, нанокристаллические материалы, локальная структура.

**ВВЕДЕНИЕ**

Нанокристаллические системы — важный класс современных функциональных материалов [1]. Структурная диагностика новых материалов является основой для изучения и оптимизации их свойств. Исследование кристаллической структуры, как правило, проводят методами рентгеновской дифракции. Однако переход в наноразмерную область существенно ограничивает возможности методов, основанных на анализе положений и интенсивностей дифракционных пиков. Во-первых, особенностями рентгенограмм высокодисперсных, разупорядоченных материалов являются уширение пиков и рост вклада диффузного рассеяния [2, 3]. Во-вторых, данные методы изучают усредненную кристаллическую структуру, тогда как стабильность и свойства нанокристаллических фаз могут определяться локальными дефектами, при высокой плотности которых можно рассматривать систему как локально разупорядоченную.

В настоящее время активно развивается подход к изучению структуры нанокристаллических материалов, основанный на использовании методов диагностики рентгеноаморфных объектов (стекло, сплавы). Высокую эффективность показал метод радиального распределения электронной плотности (РРЭП) [2, 4, 5] или метод распределения атомных пар (PDF — pair distribution function) [3, 6], основанный на интегральном анализе кривой рассеяния рентгеновский лучей.

Взаимосвязь между функцией РРЭП и функцией рассеяния рентгеновских лучей определена через Фурье-преобразование:

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty Q i(Q) \sin(Qr) dQ, \quad (1)$$

$$G(r) = 4\pi r [\rho(r) - \rho_0], \quad (2)$$

где  $4\pi r^2 \rho(r)$  — функция РРЭП;  $4\pi r^2 \rho_0$  — средняя электронная плотность;  $Q = (4\pi \sin\theta)/\lambda$  — модуль волнового вектора;  $\lambda$  — длина волны излучения;  $i(Q)$  — структурная часть интенсивности рассеяния;  $G(r)$  — функция распределения атомных пар.

Положения максимумов функций РРЭП и  $G(r)$  характеризуют равновесные межатомные расстояния в исследуемом материале. Метод позволяет обнаруживать дефекты в структуре ближних координационных сфер и изучать структуру ультрадисперсных, рентгеноаморфных материалов, имеющих только ближний атомный порядок [ 7 ].

Разрешение функций РРЭП зависит от максимальной величины модуля волнового вектора  $Q$ . Использование мощного синхротронного излучения (СИ) не только дает возможность выбора короткой длины волны для увеличения диапазона данных, но и повышает прецизионность эксперимента. В настоящее время в России работают два источника СИ: Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения (СЦСТИ, ИЯФ СО РАН, Новосибирск) [ 8 ] и Курчатовский центр синхротронного излучения и нанотехнологий (КЦСИиНТ, РНЦ "Курчатовский институт" Москва) [ 9 ]. В СЦСТИ эксперименты по рентгеновской дифрактометрии проводятся на пяти станциях. Данные для метода РРЭП традиционно получают на станции "Прецизионной дифрактометрии и аномального рассеяния" на втором канале СИ накопителя ВЭПП-3, позволяющей проводить измерения в диапазоне длин волн от 0,7 до 2,5 Å и достигать значения волнового вектора 16,7 Å<sup>-1</sup>. Съемка порошкообразных образцов проводится в геометрии по Брегу—Брентано, что накладывает ограничения на минимальный объем исследуемого материала.

Данная работа направлена на расширение экспериментальной базы для метода РРЭП с постановкой экспериментов в геометрии на просвет на станции дифрактометрии в жестком рентгеновском излучении на четвертом канале СИ [ 10 ] накопителя ВЭПП-3 СЦСТИ. Преимуществами просвечивающей дифрактометрии с использованием двухкоординатного детектора являются возможность исследования очень малых объемов образца (до 1 мм<sup>3</sup>), хорошая статистика и малые времена съемки.

В качестве объекта исследования выступал плохо окристаллизованный продукт быстрой дегидратации декагидрата оксалата церия  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Водный оксалат церия используется в качестве предшественника для синтеза высокопористых оксидов  $\text{CeO}_2$  в виде псевдоморфоз. Понимание структурных изменений предшественника при термоллизе позволит управлять параметрами псевдоморфозы, целенаправленно проводить синтез пористых, нанокристаллических материалов с заданными свойствами.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Рентгенографические эксперименты.** Работа была выполнена на экспериментальной станции четвертого канала СИ [ 10 ] накопителя ВЭПП-3 СЦСТИ (ИЯФ СО РАН, Новосибирск), предназначенной для дифракционных исследований вещества в жестком рентгеновском излучении. Монохроматизацию излучения осуществляли кремниевым кристаллом Si(111) в схеме по Лауэ (на прохождение). Образец помещали в отверстие диаметром  $d = 1$  мм в пластинке толщиной 0,5 мм. Гониометрическое устройство состоит из коллиматора, формирующего пучок падающего излучения, держателя образца и юстировочного устройства. Тонкий пучок диаметром 0,3 мм монохроматического излучения ( $\lambda = 0,3685$  Å) проходит сквозь слой образца. Для регистрации дифрагированного излучения использовали двухкоординатный детектор на основе запоминающего экрана (Image Plate Detector, MAR345 фирмы Marresearch). Запоминающий экран имеет диаметр 345 мм. Время считывания накопленной информации сканером

не превышает 250 с, время экспозиции было выбрано от 5 до 20 мин в зависимости от вещества. Высокая чувствительность (в один фотон) и большой динамический диапазон (от 1 до ~65000 градаций интенсивности) определяют высокую статистическую точность получаемых дифракционных данных.

Для корректного расчета функций РРЭП необходимо в измеренные кривые рассеяния рентгеновских лучей ввести поправки на фон, поляризацию, исключить вклад некогерентного (комптоновского) рассеяния. Методика расчета, этапы подготовки кривой интенсивности и способы нормировки описаны в работах [2, 3, 11]. Изменение геометрии съемки требует учета поглощения материалом образца. Так, в дифракционных экспериментах на отражение с геометрией по Брегу—Брентано величина поглощения, как правило, не имеет угловой зависимости [2, 12] и входит в коэффициент нормировки. Однако при проведении экспериментов в геометрии на просвет фактор поглощения для плоскопараллельного образца имеет вид [12]:

$$A = \frac{d}{\cos \theta} \left[ \exp \left( \frac{-\mu_m \rho d}{\cos \theta} \right) \right], \quad (3)$$

$$I = (I_0 - I_\phi) A^{-1}, \quad (4)$$

где  $\mu_m$ ,  $\rho$  и  $d$  — массовый коэффициент поглощения, плотность и толщина образца соответственно;  $I_0$  — измеренная интенсивность;  $I_\phi$  — рассеяние от пустой кюветы, зафиксированное в тех же условиях;  $A$  — фактор поглощения.

Плотность нанокристаллических материалов, как правило, отличается от плотности хорошо окристаллизованных аналогов, поэтому значения  $\mu_m \rho$  определяли экспериментальным путем на экспериментальной станции СИ рентгеновской микроскопии и томографии по величине поглощения  $I/I_0$ :

$$-\ln \left( \frac{I}{I_0} \right) = \mu_m \rho d. \quad (5)$$

Расчет функций РРЭП проводили с использованием программы PDFgetX2 [13]; расчет модельных функций РРЭП — с использованием программы PDFfit2 [14] на основании структурных данных, представленных в базе ICSD for WWW [15]. Оценкой достоверности структурных моделей служил фактор несоответствия ( $R_{wp}$ ), рассчитываемый суммированием по всем точкам кривых РРЭП:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N W_i \cdot [y_i^{\text{эксп}} - y_i^{\text{теор}}]^2}{\sum_{i=1}^N W_i \cdot y_i^{\text{эксп}^2}}}, \quad (6)$$

где  $y^{\text{эксп}}$  и  $y^{\text{теор}}$  — экспериментальные и вычисленные значения в  $i$ -ой точке кривой РРЭП;  $W_i$  — весовая функция;  $N$  — число точек.

**Образцы для исследования.** Эталонный образец  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  предоставлен Международным центром по дифракционным данным (ICDD).

В качестве нанокристаллического объекта исследования выступает продукт быстрой дегидратации декагидрата оксалата церия  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Дегидратацию проводили в вакууме при 120 °С в течение 4 ч.

#### МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Процедура получения функций РРЭП с привлечением экспериментальной методики просвечивающей дифрактометрии была опробована на эталонном образце корунда  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . На начальном этапе работы проведен анализ условий экспериментов и особенностей рентгенографических данных, получаемых на станциях четвертого и второго каналов СИ накопителя ВЭПП-3. Дифракционные картины представлены на рис. 1, ключевые параметры съемок указаны в таблице.

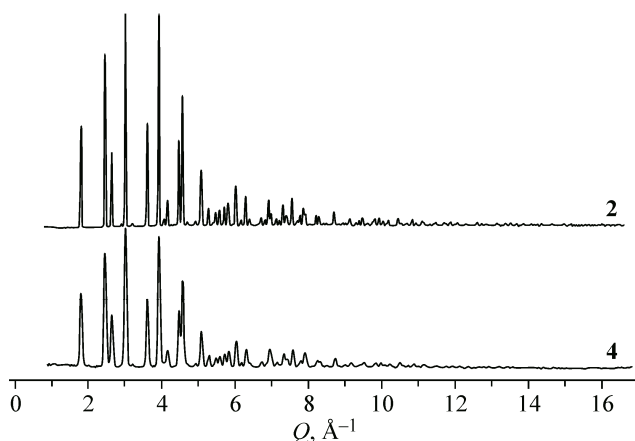


Рис. 1. Дифракционные картины образца  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученные на станциях прецизионной дифрактометрии (2) и дифрактометрии в жестком рентгеновском излучении (4)

Конструкция обеих станций позволяет получить рентгенограммы с близкими максимальными значениями  $Q$ , достаточными для расчета достоверных функций РРЭП.

Рассчитанные экспериментальные функции РРЭП для  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  представлены на рис. 2. На основании рентгенографических данных обеих станций получены хорошо

разрешенные функции РРЭП. Экспериментальные функции РРЭП достоверно описывают ближний порядок атомов в материале, о чем свидетельствует их хорошее совпадение с модельными функциями РРЭП для структуры корунда  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ICSD#51687). Значения факторов несоответствия  $R_{\text{wp}}$  составляют 0,14—0,18. Аппаратные искажения профилей дифракционных пиков на

Основные параметры рентгенографических экспериментов

Параметр	Канал	
	2	4
	Станция прецизионной дифрактометрии	Станция дифрактометрии в жестком рентгеновском излучении
Энергия излучения, кэВ	17,7	33,6
Длина волны $\lambda$ , Å	0,700	0,3685
Интервал углов $2\theta$ , град.	5—135	3—59
Значение $Q_{\text{max}}$ , Å <sup>-1</sup>	16,6	16,8
Геометрия	Брегг—Брентано	Дебай—Шеррер
Детектор	Сцинтиллятор	Image plate
Ширина дифракционных пиков, Å <sup>-1</sup>	0,025	0,06
Аппаратный профиль пиков	Асимметричный	Гаусс

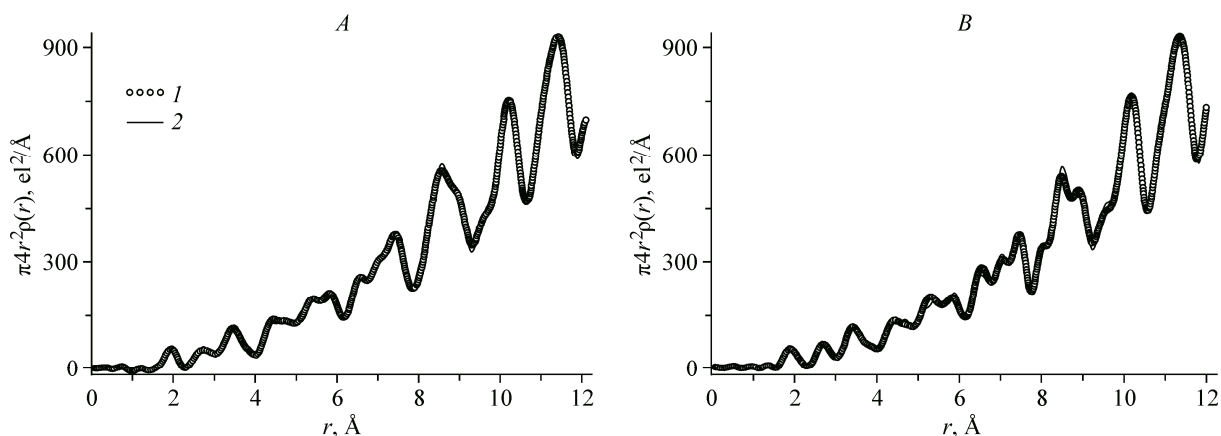
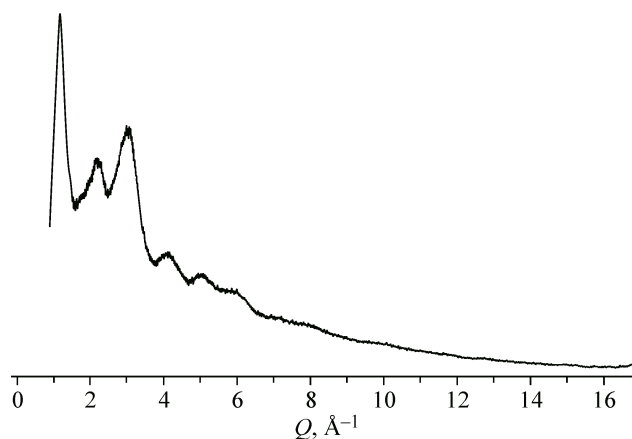


Рис. 2. Экспериментальные кривые РРЭП для образца  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1) в сравнении с модельными функциями (2). Экспериментальные данные получены на станциях четвертого (А) и второго (В) каналов СИ в геометрии на просвет и на отражение

Рис. 3. Дифракционная картина образца  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n < 3$ ), полученная на станции дифрактометрии в жестком рентгеновском излучении



обеих станциях не вносят радикальных изменений в функции РРЭП. Отсутствие дополнительных интенсивных пиков на кривой РРЭП, полученной на основании данных просвечивающей дифрактометрии, свидетельствует о корректности введенных поправок на поглощение ввиду изменения геометрии съемки. Отсутствие интенсивных ложных пиков при малых  $r$  (от 0 до  $1,5 \text{ \AA}$ ) — один из основных критериев отсутствия ошибок эксперимента и расчета функций РРЭП.

Новую экспериментальную базу использовали для изучения структуры продукта быстрой дегидратации декагидрата оксалата церия  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Дифракционная картина образца  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n < 3$ ) показана на рис. 3. Данный материал плохо окристаллизован, сильное уширение дифракционных пиков не позволяет идентифицировать фазовый состав. Для структурной диагностики материала использовали метод РРЭП. На основании рентгенографических данных рассчитывали функцию  $G(r)$ . Целесообразность оперирования функцией  $G(r)$  в данном случае обусловлена отсутствием данных о пикнометрической плотности образца, необходимой для расчета функции РРЭП  $4\pi r^2 \rho(r)$  [2].

В базе данных ICSD есть сведения только о фазе гидратированного оксалата  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (ICSD#109637; пр. группа  $P2_1/c$ ,  $a = 11,347$ ,  $b = 9,630$ ,  $c = 10,392 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 114,52^\circ$ ), который выступал в качестве предшественника. На основании структурных данных данной фазы была рассчитана модельная функция  $G(r)$ . Сопоставление экспериментальной и модельной функций  $G(r)$  показано на рис. 4. Экспериментальная кривая  $G(r)$  характеризуется отсутствием координационных пиков на расстояниях больше  $8 \text{ \AA}$  (см. рис. 4, A). Размер области упорядочения атомов в исследуемом материале не превышает  $10\text{--}12 \text{ \AA}$ . Таким образом, быстрое удаление воды приводит к образованию высокодефектных частиц оксалата, имеющих только следы атомарного упорядочения. Ограничение диаметра частиц при моделировании до  $12 \text{ \AA}$  дает лучшее соответствие между экспериментальной и модельной функцией РРЭП (см. рис. 4, B). Однако данная

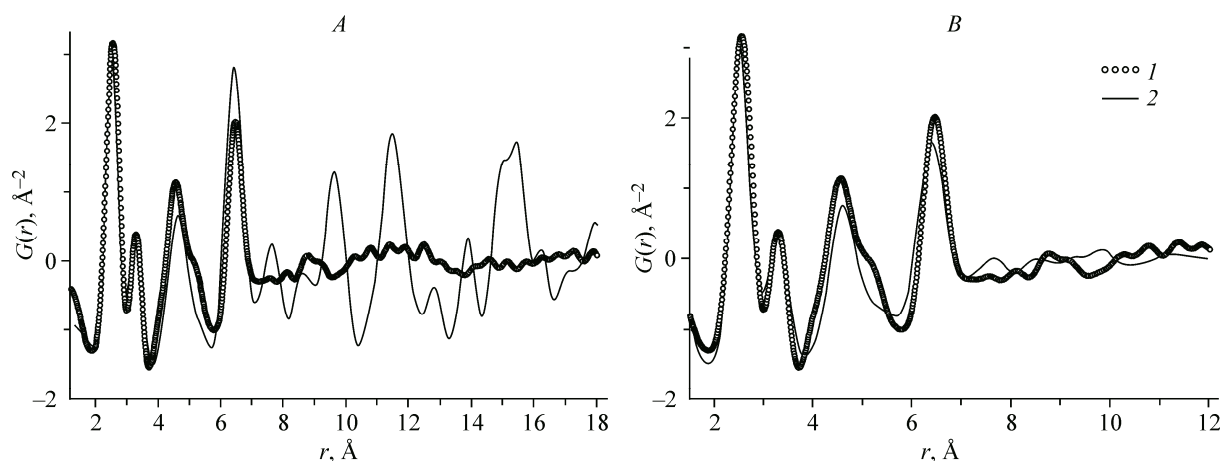


Рис. 4. Экспериментальные кривые РРЭП для образца оксалата церия  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (1) в сравнении с модельными функциями для фазы  $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_3]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (2). Модельные функции рассчитаны без учета размера частиц (A) и для частиц диаметром  $d = 12 \text{ \AA}$  (B)

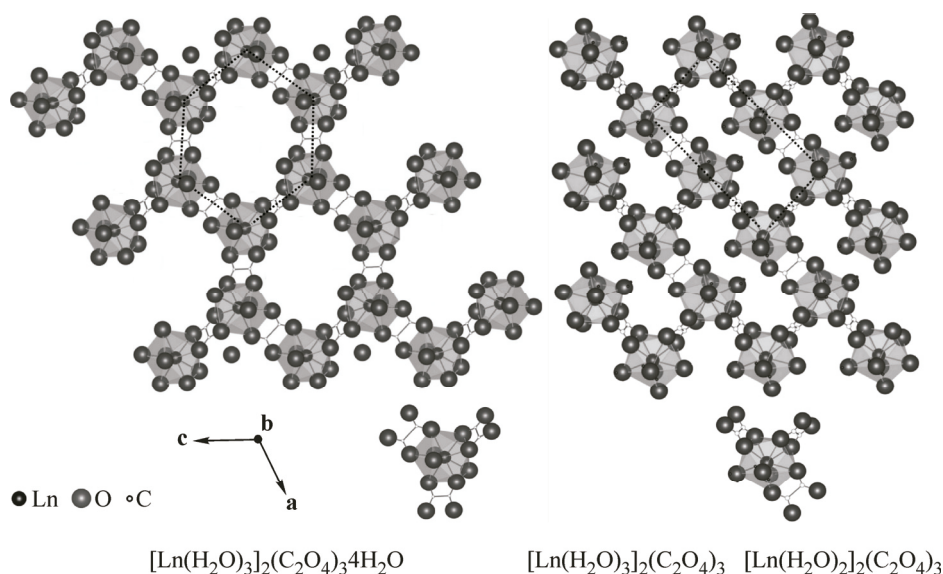


Рис. 5. Упаковка координационных полиэдров в слоях структур  $[Ln(H_2O)_3]_2(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$ ,  $[Ln(H_2O)_3]_2(C_2O_4)_3$  и  $[Ln(H_2O)_2]_2(C_2O_4)_3$

структурная модель недостаточно хорошо описывает наблюдаемый порядок атомов ( $R_{wp} = 0,35$ ). Наблюдается хорошее соответствие по координационным пикам ближайшего кислородного окружения Ce—O (2,5 Å), а также пикам Ce—C (3,3 Å) и Ce—Ce (6,45 Å). Наибольшие различия между экспериментальной и модельной функциями наблюдаются в области расстояний 4—6 Å, которая соответствует набору межатомных расстояний Ce—O. В данной области на экспериментальной кривой наблюдается расщепление координационного пика Ce—O. Структура  $[Ce(H_2O)_3]_2(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$  характеризуется наличием расстояний Ce—O  $r \sim 4,5$ —4,6 Å. В структуре изучаемого образца фиксируются межатомные расстояния Ce—O  $r \sim 5,2$  Å.

При удалении кристаллизационной воды из состава кристаллогидрата материала закономерно изменение структуры. В структуре декагидратов  $[Ln(H_2O)_3]_2(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$  (Ln = La, Ce, Pr, Sm, Nd) атомы Ln окружены тремя молекулами воды и тремя оксалатными бис-хелатными лигандами. Структура состоит из слоев в направлении [010], в которых координационные полиэдры формируют гексагональные сетки (рис. 5). В развитых пустотах располагаются слабосвязанные молекулы воды (цеолитная вода). Удаление слабосвязанной воды из пустот сопровождается структурной перестройкой. Происходит сжатие шестичленных колец до прямоугольной формы (см. рис. 5). Структуры охарактеризованных кристаллогидратов состава  $[Ln(H_2O)_3]_2(C_2O_4)_3$  (Ln = Eu—Dy) [16, 17] и  $[Ln(H_2O)_2]_2(C_2O_4)_3$  (Ln = Pr, Nd) [18] близки. На рис. 5 показана плотная упаковка координационных полиэдров в слоях, перпендикулярных направлениям [010] и [001] для структур  $[Ln(H_2O)_3]_2(C_2O_4)_3$  и  $[Ln(H_2O)_2]_2(C_2O_4)_3$  соответственно. Удаление одной молекулы воды из координации приводит к формированию двойных слоев в направлении *a* в структуре  $[Ln(H_2O)_2]_2(C_2O_4)_3$  (рис. 6).

Однако в базах JCPDS и ICSD нет сведений о структуре кристаллогидратов  $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot nH_2O$  ( $n < 10$ ). С целью подбора структурной модели были рассмотрены охарактеризованные кристаллогидраты оксалатов других лантаноидов. Модельные функции  $G(r)$  рассчитаны и оптимизированы на основании структурных данных фаз  $[Pr(H_2O)_2]_2(C_2O_4)_3$  (ICSD#187252; пр. группа  $P2_12_12_1$ ,  $a = 8,636$ ,  $b = 9,536$ ,  $c = 16,885$  Å,  $\gamma = \beta = \alpha = 90^\circ$ ),  $[Nd(H_2O)_2]_2(C_2O_4)_3$  (ICSD#109861; пр. группа  $P2_12_12_1$ ,  $a = 8,670$ ,  $b = 9,556$ ,  $c = 17,009$  Å,  $\gamma = \beta = \alpha = 90^\circ$ ), а также  $[Pr(H_2O)_3]_2(C_2O_4)_3$  (пр. группа  $P2_1/c$ ,  $a = 9,891$ ,  $b = 8,288$ ,  $c = 10,188$  Å,  $\beta = 99,04^\circ$ ) [19],  $[Sm(H_2O)_3]_2(C_2O_4)_3$  (пр. группа  $P2_1/c$ ,  $a = 8,558$ ,  $b = 9,817$ ,  $c = 9,689$  Å,  $\beta = 99,6^\circ$ ) [20]. Сопоставление экспериментальной и модельных функций РРЭП показано на рис. 7. Данные структурные модели хорошо

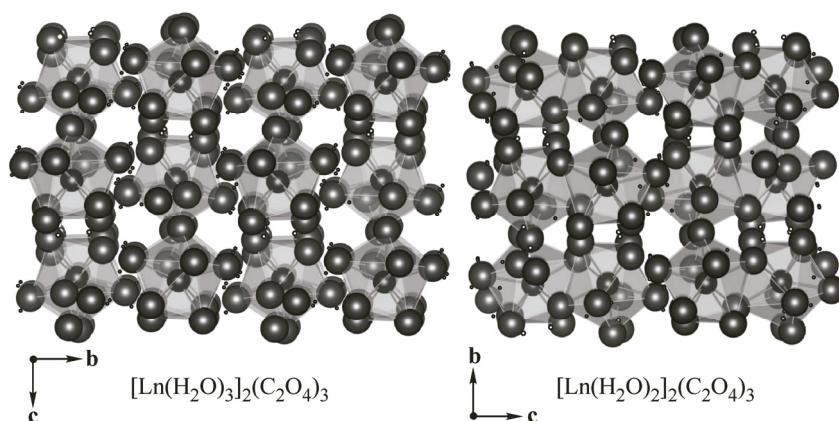


Рис. 6. Фрагменты структур фаз  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  и  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$

описывают наблюдаемое расщепление пика на экспериментальной кривой  $G(r)$  в области расстояний 4—5,6 Å. Рассмотрение структуры показывает, что изменение геометрии упаковки координационных полиэдров и конфигурации вокруг атомов Ln сопровождается появлением межатомных расстояний Ce—O  $r \sim 5,1$ —5,5 Å. Анализ ближнего порядка атомов указывает на то, что организация координационных полиэдров в структуре изучаемого рентгеноаморфного оксалата аналогична организации в структурах гидратов  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  ( $n = 2$  и  $3$ ) (см. рис. 5), характеризующихся отсутствием пустот и слабосвязанной "цеолитной" воды. Структурная модель  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  существенно лучше описывает наблюдаемый атомный порядок ( $R_{\text{вр}} = 0,28$ ). Уточненные структурные параметры:  $a = 8,610$ ,  $b = 9,526$ ,  $c = 16,688$  Å.

Таким образом, анализ полученной экспериментальной функции  $G(r)$  позволил детектировать фазу оксалата в составе рентгеноаморфного материала, определить размер области атомарного упорядочения и выявить изменения локальной структуры оксалата после дегидратации.

### ВЫВОДЫ

Данные просвечивающей дифрактометрии, полученные в жестком рентгеновском излучении, позволили рассчитать достоверные хорошо разрешенные функции РРЭП. На примере образца оксалата церия показаны возможности применения метода РРЭП в структурной диагностике рентгеноаморфных плохо окристаллизованных материалов.

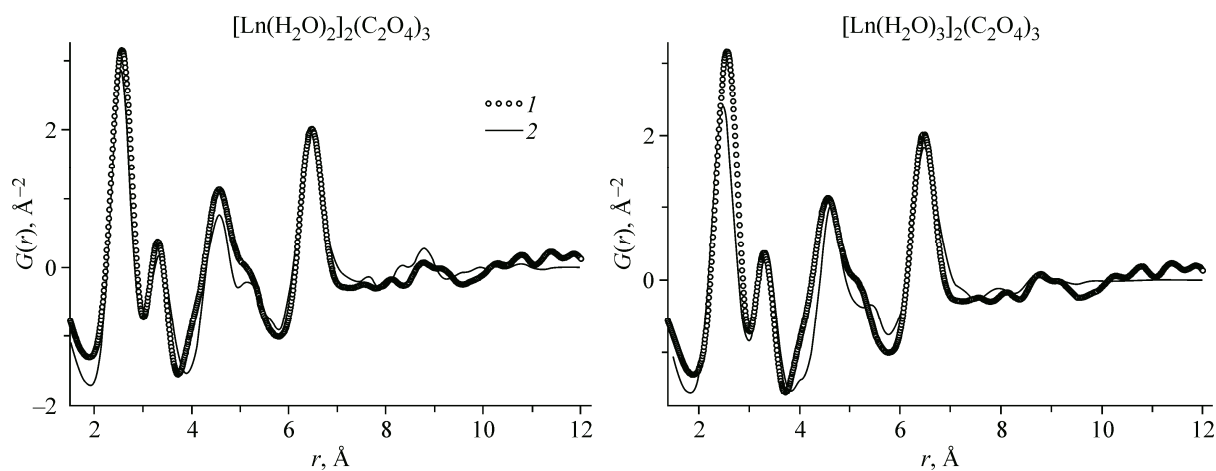


Рис. 7. Экспериментальная (1) и модельные функции  $G(r)$  (2), рассчитанные на основании структурных моделей  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  и  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  для частиц диаметром  $d = 12$  Å

Использование просвечивающей дифрактометрии расширяет возможности метода РРЭП для исследования не только порошковых материалов, но и таких сложных объектов, как коллоидные растворы или стабилизированные в полимерной матрице наночастицы. Существенным преимуществом съемки на просвет с двухкоординатным детектором являются небольшой объем исследуемого образца, хорошая статистика дифрактограмм и малые времена съемки.

Авторы выражают благодарность А.Н. Шмакову за помощь в постановке эксперимента на втором канале СИ накопителя ВЭПП-3. Авторы выражают благодарность К.Э. Куперу за данные поглощения рентгеновского излучения исследуемыми веществами, полученные на экспериментальной станции канала 5а накопителя ВЭПП-3.

Работа выполнена при использовании оборудования ЦКП СЦСТИ (финансовую поддержку которого осуществляет Минобрнауки России).

Структурная диагностика наноматериалов выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 14-23-00037.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010.
2. Мороз Э.М. // Успехи химии. – 2011. – **80**(4). – С.315.
3. Egami T., Billinge S.J.L. Underneath the Bragg Peaks: Structural Analysis of Complex Materials. – UK, Oxford: Pergamon Press, 2003.
4. Moroz E.M., Pakharukova V.P., Shmakov A.N. // Nucl. Instrum. Methods A. – 2009. – **603**. – P. 99 – 101.
5. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей. – М.: Высшая школа, 1971.
6. Egami T. In: Local Structure from Diffraction // Eds. S.J.L. Billinge and M.F. Thorpe. – New York: Plenum, 1998. – P. 1 – 21.
7. Мороз Э.М. // ТЭХ. – 2013. – **49**. – С. 67 – 80.
8. <http://ssrc.inp.nsk.su/СКР/>
9. <http://www.kcsr.kiae.ru/>
10. <http://ssrc.inp.nsk.su/СКР/stations/passport/4/>
11. Moroz E.M., Zyuzin D.A. // Z. Kristallogr. Suppl. – 2007. – **26**. – P. 273.
12. He B.B. Two-dimensional X-Ray Diffraction. – New Jersey: John Wiley & Sons, 2009. – P. 151 – 190.
13. Qiu X.G., Thompson J.W., Billinge S.J.L. // J. Appl. Crystallogr. – 2004. – **37**. – P. 678 – 678.
14. Proffen Th., Billinge S.J.L. // J. Appl. Crystallogr. – 1999. – **32**. – P. 572.
15. ICSD-www database. Copyright by Fachinformationszentrum (FIZ), Karlsruhe, 2007.
16. Trollet D., Rome S., Mosset A. // Polyhedron. – 1998. – **17**. – P. 3977 – 3978.
17. Trombe J.C., Jaud J. // J. Chem. Crystallogr. – 2003. – **33**, N 1. – P. 19.
18. Hao C.-J., Xie H. // Acta Crystallogr. – 2012. – **E68**. – P. m444.
19. Athar M., Qureshi A.M., Li G., Shi Z., Feng S. // Indian J. Chem. – 2012. – **51A**. – P. 709.
20. Matvienko A., Maslennikov D., Chizhik S., Sidelnikov A., Zakharov B. // Internat. Symp. Reactivity Solids ISRS-18, Book of Abstracts, June 9–13, 2014. – Saint Petersburg, Russia. – P. 118 – 119.